

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **11-250916**(43)Date of publication of application : **17.09.1999**

(51)Int.Cl.

H01M 4/66

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : **10-062133**(71)Applicant : **NIPPON ZEON CO LTD**(22)Date of filing : **26.02.1998**(72)Inventor : **IGARASHI ICHIRO
YAMAMOTO AKIHISA****(54) MATERIAL FOR COVERING CURRENT COLLECTOR, CURRENT COLLECTOR, ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURE, AND BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve binding persistence and a cycle characteristic by using a current collector coated with a specific polymer containing no conductive material on its surface, applying a slurry containing an active material to the current collector, then compressing it under a specific condition after drying it.

SOLUTION: This current collector has a layer made of a current collector surface coating material mixed with one or two or more kinds of polymers and having the tensile strength of 0.1-500 Kg/cm², the elongation of 50-4,000%, and the volume natural resistance value of 10⁶ Ω cm or above. A slurry containing an active material, a binder and a liquid material is applied and dried to the current collector to form an electrode, then the electrode is compressed in thickness to the compression ratio of 0.2-0.8 against the thickness before compression. A polymer containing 10-100 wt.% of uncrosslinked rubber, an uncrosslinked granular polymer, or crosslinked granular polymer is used for the polymer, thereby the binding property between the current collector and the active material can be increased.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-250916

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/66	H 0 1 M	4/66 A
	4/02		4/02 B
	4/04		4/04 A
	10/40		10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 12 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-62133	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月26日	(72) 発明者	五十嵐 一郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(72) 発明者	山本 陽久 東京都千代田区丸の内2-6-1 日本ゼ オン株式会社内

(54) 【発明の名称】 集電体被覆用材料、集電体、リチウムイオン二次電池用電極とその製造方法、及び電池

(57) 【要約】

【課題】 電極集電体に対する密着力、電極活物質の保持力に優れ、かつサイクル特性に優れた電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 ポリマーを1種または2種以上混合してなる集電体表面被覆材で、引張り強さ $0.1\text{ Kg f/cm}^2 \sim 500\text{ Kg f/cm}^2$ 、伸び $50\% \sim 4,000\%$ 、かつ体積固有抵抗値 $10^6\ \Omega\text{ cm}$ 以上の集電体表面被覆用材料材を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーを1種または2種以上混合してなる集電体表面被覆用材料で、引張り強さ $0.1\text{Kg f/cm}^2 \sim 500\text{Kg f/cm}^2$ 、伸び $50\% \sim 4,000\%$ 、かつ体積固有抵抗値 $10^6\Omega\text{cm}$ 以上の集電体表面被覆用材料。

【請求項2】 ポリマーが、未架橋ゴム、未架橋粒子状ポリマー、または架橋粒子状ポリマーである請求項1記載の集電体表面被覆用材料。

【請求項3】 請求項1または2記載の集電体表面被覆用材料からなる層を有する集電体。

【請求項4】 請求項3記載の集電体に、活物質、バインダー及び液状物質を含有するスラリーを塗布、乾燥して電極となした後、圧縮して、電極の厚さを圧縮前の厚さに対して、圧縮比 $0.2 \sim 0.8$ となるように圧縮することを特徴とするリチウムイオン二次電池電極の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の方法により製造されたリチウムイオン二次電池電極。

【請求項6】 請求項5記載の電極を含有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は電気化学素子、特にリチウムイオン二次電池の電極に用いられる集電体の表面被覆用材料、表面をポリマーによって被覆された集電体、及びその集電体を用いたリチウムイオン二次電池用電極の製造方法、及びそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ノート型コンピューター、携帯電話、電子手帳をはじめとする携帯端末が急速に普及している。これに伴い、これらの電源に用いられる二次電池やキャパシター等の電気化学素子（現在は、特にリチウムイオン二次電池が多用されている）の小型化、軽量化、高性能化に加え、コストダウンが強く求められている。こうしたニーズを満足させるため、あらゆる角度から電気化学素子の改良が進められており、小型化、軽量化、高性能化、及びコストダウンに有効であることから、集電体についても多くの技術が開発されている。

【0003】ところでニッケル水素電池、リチウムイオン二次電池、或いは非水電解液キャパシター等の電気化学素子の電極に用いられている集電体には金属が多用されている。例えば、リチウムイオン二次電池（以下、単に電池ということがある）の場合、正極及び負極の電極に用いられる集電体は通常アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属が用いられている。電極はこうした金属よりなる集電体に活物質、バインダー及び液状物質を含有するスラリーを塗布し、液状物質を乾燥して活物質層を施して製造される。製造された電極は、さらに、セパレーターと組み合わされて、

80度に折り曲げられたり、細く緻密に捲回されたりした後、外装缶に挿入され、電解液が加えられて電池が製造される。したがって電極は、このような電池の製造工程においても活物質と活物質、及び活物質と集電体とがしっかり結着されていることが重要である。また、電池は充放電の繰り返しに合わせて活物質の体積は膨張と収縮作用が繰り返されるので、充放電によっても活物質と活物質、及び活物質と集電体とがしっかり結着されていることが重要である。こうした活物質同士、及び活物質と集電体とを結着させているのは、活物質層に含有しているバインダーである。従ってバインダーの結着性が電池の寿命や生産性を決めることもしばしば起こる。即ち結着性が低く、活物質が集電体から容易に剥離してしまう場合、電池の生産性は低下し、または電池は製造できてもその電池の劣化が早く訪れることとなる。

【0004】リチウムイオン二次電池の電極用バインダーとして工業的に多用されているのは、ポリビニリデンフルオライド（以下、PVDFということがある）系重合体であり、これをN-メチルピロリドンなどの液状物質に溶解してバインダー組成物とした後、活物質を混合してスラリーとし、集電体に塗布、乾燥して正極および負極電極を形成している。しかし、このバインダーを用いた場合、集電体と活物質との結着性が必ずしも十分でないため、電極製造時の不良率が高い上に、電池が製造できても充放電の繰り返しによる活物質の体積変動によって活物質が集電体から脱落するという大きな問題（結着持続性不足）が指摘されている（たとえば、特開平6-163031号公報など）。これはポリビニリデンフルオライド系重合体が、活物質同士の結着には強い結着性を有しているものの、集電体と活物質との結着（即ち結着持続性）には十分な効果がないことに起因するものと考えられる。また、水に懸濁したラテックス状態のポリマー粒子をバインダーとして使用すること（たとえば特開平4-51459号公報、特開平5-21068号公報、特開平5-74461号公報など）が提案されているが、この場合においてもスラリーの塗布、乾燥などの際、バインダーが電極表面に集中する現象が発生することから、集電体と活物質との結着性（結着持続性）が不足することがあり（特開平5-89871号公報）、まだ十分な性能は得られていなかった。

【0005】こうした結着持続性を高める方法として、バインダーや活物質そのものの改良を検討する以外に、バインダーの量を増やして集電体との結着性を高めたり、集電体表面をエッチングや機械的研磨により粗面化し、アンカー効果による結着性の向上が試みられている。しかしバインダーの量を増やせば電極中の活物質の量がその分減少し、電池容量が低下するばかりでなくバインダー量が多すぎるとバインダーが活物質表面を被覆し、電池性能が劣化するという問題もある。また、集電体の表面を粗面化する方法はコストが高くなる上、大量

製造時の再現性に不安が多く適当な方法ではない。このため活物質層と接する集電体表面に導電材を混合したポリマーよりなる薄膜で被覆させることによって活物質と集電体との結着性を高める方法が提案されている（特開昭63-121264号公報、特開昭63-181258号公報、特開平6-260164号公報、特開平8-329928号公報、特開平9-35707号公報など）。こうした技術では、集電体表面と活物質層との間の層（結着層）は、集電体表面と活物質層との間で電気が容易に流れるように工夫がなされている。すなわち特開平8-329928号公報などのように電極の集電体の表面をPVDなどのバインダーにより塗布する方法では、バインダーに黒鉛や金属粉末を分散させて、結着層の内部抵抗を小さくしており、特開平6-260164号公報の実施例においては、ポリアミド樹脂を正極集電体に一面に塗布するのではなく島状に塗布して導電性を確保している。また、特開平9-35707号公報にあるように集電体の表面にグラファイト等の導電剤を混合させたアクリル酸エステル系ポリマーを用いて被膜した多層構造を形成させて充放電サイクル特性と結着性の両立が試みられている。

【0006】しかしながらポリマーに黒鉛や金属粉末等の導電剤を分散混合する公知の方法では、導電剤が少なくと結着層での通電性が不十分となりやすく、また導電剤を十分に通電する程度に多くすると、結着層に用いられるポリマーが少なくなりすぎて結着層自体が結着しにくくなるという問題もあった。さらに、こうした導電剤を分散混合させた結着層を集電体に強固に形成させるためには、導電剤が剥がれ落ちることがない程度に十分な厚さを塗布する必要があり、その分電池1個あたりの活物質量を減らす必要があり、いずれにせよ電池性能の低下を引き起こすことになる。

【0007】上述したように公知の結着層を用いる方法は、集電体と活物質層との間で十分に通電する、すなわち電気が流れるためには結着層は導電性を持った材料でなければならないという思想の上に開発された方法であるため、導電性材料を含むことによる多くの問題を抱えていた。

【0008】別の方法として、アルミニウムやその合金を集電体とする正極に金属複合酸化物を活物質として含むスラリーを塗布、乾燥した後、これを強く圧縮し、金属である集電体の内部に活物質を圧入せしめ、機械的結合および電氣的接触をもたらし、高率放電性能を得ること（特開平7-335199号公報）が提案されている。しかし、このような方法では、結局バインダーが直接集電体と接することから、活物質層の集電体への結着性に大きく左右され、繰り返しの充放電での電極の伸張、収縮に対する結着持続性はさほど向上しない。また、最適粒径にそろえられている活物質は、圧入時の強い圧縮力によって粉碎、破砕されてしまい、電池性能の

劣化を引き起こすということが懸念される。粉碎や破砕は、必ずしも均等に生じるわけではないから、大量生産において同一の性能を有する電池を製造する再現性がないという問題もある。

【0009】このように、いまだ集電体と活物質との結着性、充放電サイクル特性（以下、単にサイクル特性とすることがある）に優れたリチウムイオン二次電池は得られていないのが現状であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のもと、本発明者らは集電体と活物質との結着性（以下、結着持続性ということがある）を高めるとともに、良好なサイクル特性を発揮するリチウムイオン二次電池を得るべく鋭意検討した結果、集電体表面を、導電剤を含まない特定ポリマーによって被覆した集電体を用い、この集電体に活物質等を含むスラリーを塗布、乾燥した後、特定条件で圧縮することによって、結着持続性とサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用電極が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、第一に、ポリマーを1種または2種以上混合してなる集電体表面被覆用材料で、引張り強さ0.1Kg f/cm²～500Kg f/cm²、伸び50%～4,000%、かつ体積固有抵抗値10⁶Ωcm以上の集電体表面被覆用材料が提供され、第二に当該集電体表面被覆用材料からなる層を有する集電体が提供され、第三に当該集電体に、活物質、バインダー及び液状物質を含有するスラリーを塗布、乾燥して電極となした後、圧縮して、電極の厚さを圧縮前の厚さに対して、圧縮比0.2～0.8となるように圧縮することとを特徴とするリチウムイオン二次電池電極の製造方法が提供され、第四に当該方法により製造された電極を含有するリチウムイオン二次電池が提供される。

【0012】

【発明の実施の態様】1. 集電体表面被覆用材料

本発明の集電体表面被覆用材料（以下、単に被覆用材料という）は、ポリマーを1種または2種以上混合してなる集電体表面被覆用材料で、引張り強さ0.1～500Kg f/cm²、好ましくは0.5～400Kg f/cm²、さらに好ましくは0.5～300Kg f/cm²で、かつ伸びが50～4000%、好ましくは80～3000%、さらに好ましくは100～2000%、体積固有抵抗値が通常、10⁶Ωcm以上、好ましくは10⁷Ωcm以上のものである。引張り強さが不足するポリマーは集電体に被覆したときに破れやすく、また引張り強さの値が大きすぎるポリマーは強靱すぎて後述する活物質層の圧縮によっても活物質を被覆用材料に圧入することが出来ない。また、伸びが少ないポリマーは、集電体を折り曲げたときにはがれ易く、伸びが大きすぎる

場合は、後述する活物質層圧縮工程において集電体表面での被覆が不均一となるため、好ましくない。体積固有抵抗値が高いということは絶縁性が高いということであり、ポリマー中にカーボンなどの導電性物質が含まれていないということである。導電性物質を含むポリマー組成物では、引張り強さや伸びが不十分となり、後述する活物質層圧着工程において被覆用材料や被覆用材料と結着した活物質層の割れや欠けなどを生じることがあり好ましくない。特にカーボンや金属粉末などのようにポリマーと相溶しない無機物では被覆用材料層が不均質となり、この傾向は高くなる。

【0013】上記の引張り強さ及び伸びの測定法は、すべてJIS K 6301 (3. 引張試験)の方法によりダンベル状3号形の試験片を用う。JIS K 6301は、加硫ゴム物理試験方法の規定であるが、本発明では加硫ゴムに限定することなく、すべてのポリマーはこの方法によって測定される。測定に際して、液状分散媒に分散されている粒子状ポリマーは、液状分散媒を十分に蒸発乾燥させてから測定する。あらかじめ導電剤が含まれているような従来の被覆用材料と違って、本発明では導電剤を保持する必要がないためポリマー量を少なくして用いることが可能である。

【0014】本発明の被覆用材料となる好ましいポリマーとしては、ジエン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、スチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、エステル系ポリマー、セルロース系ポリマー、熱可塑性ポリマーが挙げられ、具体的には、ポリブタジエン、ポリイソブレン、イソブレン-イソブチレン共重合体、天然ゴム、スチレン-1, 3-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、1, 3-ブタジエン-イソブレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-1, 3-ブタジエン-イソブレン共重合体、1, 3-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、1, 3-ブタジエン-メチルメタアクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン-イタコン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン-メタクリル酸メチル-フマル酸共重合体、スチレン-1, 3-ブタジエン-イタコン酸-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-1, 3-ブタジエン-イタコン酸-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-1, 3-ブタジエン-メタクリル酸メチル-フマル酸共重合体などのジエン系ポリマー；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン系アイオノマー、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアル

コール共重合体、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどオレフィン系ポリマー；スチレン-エチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-プロピレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル-イタコン酸-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル-イタコン酸-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体などのスチレン系ポリマー；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、アクリレート-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸メチル-アクリル酸-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどのアクリレート系ポリマー；ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、芳香族ポリアミド、ポリイミドなどのポリアミド酸またはポリイミド酸ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのエステル縮合系ポリマー；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシルメチル、エチルセルロースなどのセルロース系ポリマー；ポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン・ブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン・ブロック共重合体、スチレン-イソブレン・ブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン・ブロック共重合体、メチルメタクリレート重合体、ビニルアルコール重合体、酢酸ビニル重合体などの熱可塑性エラストマー；等などが挙げられ、なかでもポリマーが未架橋のゴム、未架橋粒子状ポリマー、または架橋粒子状ポリマーを10重量%~100重量%含有しているポリマーが好適に用いられる。

【0015】粒子状ポリマーは各種の形状をした粒子状ポリマーとなって液状媒体に分散されており、その形態は、ラテックス、エマルジョン、非水系ポリマーディスページョンなどいずれであってもよい。被覆用材料としてポリマー中に粒子状ポリマーを10~100重量%の割合で含有されているものを用いると、集電体と活物質層との結着持続性に著効を示し、電極としたとき180度折り曲げ試験でも優れた性能を示す。粒子状ポリマーとして用いる場合のポリマー粒径は0.01~10μm、好ましくは0.03~7μm、さらに好ましくは0.05~5μmである。例えば共役ジエン系モノマーや(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの単独重合体または共重合体や、共役ジエン系モノマーや(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと各種の共重合可能なモノマーを用いた共重合体などが好ましい例として挙げられ、さらにこれらのポリマーの粒子形状となったものの外層に、(メタ)アクリル酸系モノマーや(メタ)アク

リル酸エステル系モノマーの単独重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸系モノマーや(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体、などのポリマー層ができて粒子状複合ポリマー(コアシェル構造、複合構造、局在構造、だるま状構造、いだいこ状構造、ラズベリー状構造、多粒子複合構造などと言われる構造(「接着」34巻1号第13~23頁記載、特に第17頁記載の図6)を有するもの)が特に好ましい例として挙げられる。

【0016】2. 集電体

本発明の集電体は、導電性材料からなる物であれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属製のもの(金属箔、金属ネット、エキスパンドメタル、パンチングメタルなど)を、正極、負極それぞれの用途に応じて任意に選択して用いることができる。形状も特に制限されないが、例えば小型のリチウムイオン二次電池などに用いる場合、通常、厚さ0.001~0.5mm程度の箔膜状の物が用いられる。

【0017】このような集電体表面(片面でも両面でも良い)に被覆用材料を被覆させる方法として、押出成型、射出成型、インフレーション成型等の製法で予めポリマーを成型した後に、集電体と貼り合わせる方法、あるいは被覆用材料を粉体状で粉体塗装する方法やプラズマ、真空蒸着等のドライプロセスによる方法を採用することもできる。このほか、ポリマーを所定濃度にて有機または無機の液状媒体中に必要に応じて加熱して溶解、または分散させて、集電体表面に塗布、乾燥して被覆する方法もあり、この方法が最も簡便で好ましい。被覆用材料の溶解や分散に用いられる有機または無機の液状媒体は、特に制限される物ではないが、好ましくは水または常圧での沸点が30~350℃の有機液状媒体である。

【0018】これらの液状媒体の具体的な例としては、例えば、水のほか、炭化水素化合物、含窒素系有機化合物、含酸素系有機化合物、含塩素系有機化合物、含硫黄系有機化合物などの有機液状媒体であり、有機液状媒体のより具体的な好ましい例としては、(1)炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物；n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ノナン、デカン、デカリン、ドデカン、ガソリン、工業用ガソリンなどの飽和炭化水素系有機化合物；が挙げられ、(2)含窒素系有機化合物としては、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、アセトニトリル、トリエチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ホルホルン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの

含窒素系有機化合物が挙げられる。(3)含酸素系有機化合物としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、メチルイソブチルカルピノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンなどのヒドロキシル基を有する化合物；プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、n-アミルエーテル、イソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチルn-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルn-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテルなどの脂肪族飽和系エーテル類；アリルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和系エーテル類；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテルなどの芳香族エーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコール類；ギ酸、酢酸、無水酢酸、酪酸などの有機酸類；ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチルシクロヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、炭酸ジエチル、シュウ酸ジエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、リン酸トリエチルなどの有機酸エステル類；アセトン、エチルケトン、プロピルケトン、ブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；1,4-ジオキサン、イソホロン、フルフラールなどのその他の含窒素系有機化合物が挙げられる。

(4)含塩素系有機化合物としては、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ジクロロプロパン、塩化アミル、ジクロロペンタン、クロルベンゼンなどの炭化水素の塩素置換体が挙げられる。

(5)含硫黄系有機化合物としては、チオフェン、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらの中でも常圧での沸点が60~200℃の有機液状

10

20

30

40

50

媒体が好ましい。

【0019】塗布方法は、押し出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、浸漬法、キャスト法などが例示されるが、その他の一般的な塗布方法を作用してもよい。また、被覆用材料の多層膜を形成する場合は、上記方法を適宜組み合わせることもできる。ポリマー塗布後の乾燥方法（特に有機または無機の液状媒体を用いた場合）は、熱風を当てて乾燥する方法、真空乾燥、高温低湿環境下で放置する方法などの方法が挙げられる。乾燥温度は、乾燥方法により任意に設定することができるが、有機または無機の液状媒体そのものの沸点より低い温度とすると塗布むらがなく望ましい。

【0020】本発明の方法により集電体表面に被覆されたポリマーは、均一な厚さであることが好ましく、その厚さは平均膜厚が0.1 μm 以上10 μm 以下、好ましくは0.5 μm 以上7 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以上5 μm 以下である。この範囲の膜厚であれば、結着持続性と充放電サイクル特性との良好なバランスが得られる。ポリマーの平均膜厚が厚すぎると結着持続性は良好であるが充放電サイクル特性が悪化するの好ましくない。逆にポリマーの平均膜厚が薄すぎると、結着持続性が悪くなる。また後述するように、活物質層は通常バインダーが存在しているが、本発明ではバインダーが存在しなくても活物質を集電体に保持させることもできるため、バインダーを使用しない電極の製造も可能である。

【0021】3. 電極の製造方法

本発明の方法によって製造される電極は、本発明の集電体に、活物質を含む層を設けたものであり、活物質、バインダー、および液状物質を含むスラリーを通常使用し、これを、後述する方法により当該集電体に塗布、乾燥して電極となした後、圧縮して、電極の厚さが圧縮前の厚さ（1.0）に対して、圧縮比で0.8～0.2、好ましくは0.75～0.25、より好ましくは0.7～0.3の厚さにする。圧縮が不足すると、活物質が被覆用材料に十分食い込まず、通電、結着持続性ともに十分ではなく、逆に圧縮しすぎると通電、結着は十分であるが活物質を圧碎し、また活物質層の充填密度が高くなりすぎて電解液が浸漬しにくくなり電池性能が低下することがある。圧縮方法は特に制限されないが、たとえば、平板型プレス、ロールプレス、カレンダープレスなどの方法が挙げられる。圧縮条件は、圧縮比、圧縮方法、活物質層の厚さやバインダーの種類などによって決定すればよいが、上述の厚さにするために、平板型プレス等の場合の圧縮力は50 $\text{Kg f/cm}^2 \sim 300$, 000 Kg f/cm^2 、好ましくは100 $\text{Kg f/cm}^2 \sim 100$, 000 Kg f/cm^2 であり、ロールプレスやカレンダープレスの場合、圧縮力（線圧）は50 $\text{Kg f/cm} \sim 10$, 000 Kg f/cm 、好ましくは100 $\text{Kg f/cm} \sim 5$, 000 Kg f/cm であり、圧縮

温度は0～400℃、好ましくは10～200℃の範囲で任意に選択することができる。

【0022】本発明の被覆用材料となるポリマーは、絶縁性物質であり、単に集電体にスラリーを塗布乾燥して得られた電極では、活物質層とポリマーで表面を被覆された集電体との間で通電は困難である。そこでこの活物質層を強く圧縮し、活物質層中の活物質を被覆用材料からなる層に圧入することによって、活物質が集電体と接触または近接して通電が可能となる。この工程において、引張り強さや伸びが上述の範囲内のポリマーを含む絶縁性のある被覆用材料層が存在しないと、圧縮工程での活物質の不均質な破壊が起こったり、活物質が破壊されない程度の不十分な圧縮しかできなくなる。逆に、本発明の被覆用材料層はクッションとしての役割を担い、この圧縮によって通電が可能となる。それと同時に、圧縮によって結着持続性に優れた被覆用材料からなる層に活物質が食い込むため、これによるアンカー効果によって結着持続性に優れた電極を製造することができる。

【0023】本発明の製造方法に用いられる活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる物質であればいずれでもよいが、負極活物質としては各種の炭素質物質、金属複合酸化物、リチウムニトリド金属化合物等が挙げられ、正極活物質としては金属複合酸化物、特にリチウム及び鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの少なくとも1種類以上の金属を含有する金属複合酸化物等が例示される。また、この活物質を集電体に保持させるために用いられるバインダーは、リチウムイオン二次電池用バインダーとして用いられるものであればいずれでも良く、具体的には、ブタジエン重合体、イソプレン重合体などのジエン類を用いて得られるジエン系ゴム；スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン三元共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン三元共重合体などのスチレン類を用いて得られるスチレン系ゴム；ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-イソプレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン-イタコン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸メチル-フマル酸共重合体、スチレン-ブタジエン-イタコン酸-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体などのニトリル基を含有するニトリル基含有ゴム；アクリルゴム、エチレンとプロピレンとを用いて得られる共重合ゴムなどの飽和主鎖を持つゴム；ポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体などのスチレン系ブロック共重合体ポリマー；フッ素ゴム、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テ

トラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、エチレン-クロトリフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ポリマー；ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリアルキレン樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリメタクリル酸などのアクリル樹脂；カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロース等のセルロース化合物（これらのアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩類を含む）；などが挙げられ、またこれらの複合ポリマーも用いることができる。

【0024】これらのバインダーは、常法に従って活物質及び液状物質と混合してスラリーとなし、本発明の被覆用材料からなる層を介して集電体に塗布、乾燥して結着される。

【0025】これらの活物質やバインダーを溶解または分散させるために用いられる液状物質としては常温（20℃）常圧で液体であり、かつ沸点が50～400℃の物質であることが好ましく、たとえば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジn-アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルn-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；γ-ブチロラクトン、δ-ブチロラクトンなどのラクトン類；β-ラクタムなどのラクタム類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの環状脂肪族類；ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、n-アミルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの鎖状・環状のアミド類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル類；後述する電解液となる電解液溶媒；などが例示される。

【0026】電極製造に用いられるスラリーは、上述の活物質、バインダー、及び液状物質のほか必要に応じて粘度調整剤、結着補助剤、導電剤（導電性カーボン

等）、などの各種の添加剤が加えられたものであってもよい。バインダーと活物質の使用割合は、通常、活物質はバインダーに対して重量基準で1～1000倍、好ましくは2～500倍、より好ましくは3～300倍、とりわけ好ましくは5～200倍になるように配合する。尚、活物質とバインダーとを混合してスラリーにする際に用いる液状物質の量は特に制限されず、集電体への塗布のしやすさ、塗膜された膜厚などによって任意の割合とすることができる。

【0027】本発明の方法で製造されるリチウムイオン二次電池電極は、本発明に係る集電体に上述したスラリーを常法に従って塗布、乾燥した後、前述の方法によって、活物質層を圧縮せしめ、製造される。スラリーの集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、分散媒を乾燥除去した後に形成される活物質層の厚さが通常0.005～5mm、好ましくは0.05～2mmになる程度の量である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低温風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く分散媒が揮発するように調整する。

【0028】4. 電池

本発明の電池は、リチウムイオン二次電池である。リチウムイオン二次電池の電解液は通常用いられるものでよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。例えば、電解質は、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0029】また電解液溶媒は通常用いられるものであれば特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどのカーボネート類；γ-ブチロラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどのオキソラン類；アセ

トニトリルやニトロメタンなどの含窒素類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエステルや炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピルのような炭酸ジエステルなどの無機酸エステル類；ジグリム類；トリグリム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、ナフタスルトンなどのスルトン類；等の単独もしくは二種以上の混合溶媒が使用できる。

【0030】本発明のリチウムイオン二次電池は、上記電解液や本発明の電極を含み、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造される。例えば、次の方法が挙げられる。すなわち、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口板や安全弁を用いて封口する。更に必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をすることもできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【0031】

【発明の効果】本発明の被覆用材料で表面を被覆された集電体を用いて製造された電極は、集電体と活物質との結着性が非常に強く、180度の折り曲げでも活物質層が集電体から剥離することなく、また通電性も良好なので、特にリチウムイオン二次電池に用いると充放電サイクル特性が良好な電池が得られる。また、本発明の被覆用材料で表面を被覆された集電体をニッケル水素二次電池やキャパシタの電極に用いた場合にも同様の効果が得られる。

【0032】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限るものではない。

【0033】（被覆用材料に用いられるポリマーの引張り強さ及び伸びの測定）JIS K 6301（3. 引張試験）の方法によって、ダンベル状3号形の試験片を用いて測定した。

【0034】（厚さの測定）集電体、被覆用材料層、電極などの厚さは0.1 μm 以上の厚さは接触式マイクロメーターを用いて試験片の4隅及び中央部を含む10箇所を測定し、その平均値とした。0.1 μm 以下の厚さのものは電子顕微鏡を用いて測定した。

（粒子状のポリマーの粒径の測定）透過型電子顕微鏡写

真で水または有機分散媒中に分散したポリマー粒子50個の乾燥状態にある粒子の最長径を測定し、その平均値を求めた。

【0035】（電極の折り曲げ試験）長さ100mm、幅20mmの電極50枚の試験片について、電極の活物質層を内側にして、直径2mmのステンレス棒を芯にして電極面同士が接するまで折り曲げ（内側折り曲げ）した後、同じ折り曲げ部分を、活物質層を外側にして同様に折り曲げ（外側折り曲げ）て、活物質層にヒビが入ったり、活物質層が集電体から剥離した試験片（電極）の枚数を数えた。この値が大きいほど欠陥が多い試験片となる。

【0036】（体積固有抵抗値の測定）JIS K 6911（プラスチックの体積抵抗率）に準じて測定した。

（結着持続性試験）集電体と活物質層との結着性は、それぞれ10枚の電極試験片についてJIS K 5400に規定された基盤目試験法によって評価した。結果は、目視によって10段階評価し、その平均値とし、小数点以下は四捨五入した。この値が8以上であれば実用上良好な結着性があると判断できる。（圧縮比）前述の方法によって電極の圧縮前及び圧縮後の厚さを測定し、次式によって算出した。（圧縮後の電極の厚さ）／（圧縮前の電極の厚さ）＝圧縮比

【0037】（サイクル特性の評価）電池性能は、同じ方法によって製造された20セルの電池をそれぞれ定電流法（電流密度0.2mA/ cm^2 ）で4.0Vに充電し、2.8Vまで放電する充放電を繰り返し、電気容量を測定した。20セルの平均値を測定値とし、50サイクル終了時の電気容量と5サイクル終了時の電気容量の比（％）で表される充放電容量保持率を求め、これをサイクル特性の評価基準とした。この値が高いほどサイクル特性に優れている。

【0038】実施例1～47、比較例1～18

<集電体の被覆>表1に示すポリマーよりなる被覆用材料を表1の液状媒体に溶解または分散させて1重量％溶液または分散液とした。この溶液または分散液を正極集電体であるアルミニウム箔（厚さ20 μm ）及び負極集電体である銅箔（厚さ18 μm ）の活物質層と接する表面をドクターブレード法で均一に塗布し、100℃、1時間乾燥機で乾燥した後、真空乾燥機にて5mmHg、120℃で2時間減圧乾燥した。被覆用材料層の厚さは、正極について表2、負極について表3に示す。

【0039】

【表1】

(表 1)

被覆材	ポリマー (重量部)	引張り強さ Kg f/cm ²	伸び %	体積固有 抵抗値 Ω cm	液状媒体
A	BR (100)	3	830	5×10 ¹⁴	トルエン
B	SBR (100)	5	600	7×10 ¹⁴	トルエン
C	NBR (100)	4	850	4×10 ¹⁰	N-メチル ピロリドン
D	IR (100)	3	1800	6×10 ¹⁶	トルエン
E	SEBS (100)	245	730	3×10 ¹⁴	トルエン
F	HNBR (100)	7	480	9×10 ¹⁰	N-メチル ピロリドン
G	EPDM (100)	3	760	5×10 ¹⁶	エチレンクロ ヘキサン
H	ACM (100)	3	450	3×10 ⁹	トルエン
I	SBS (100)	285	880	4×10 ¹⁴	キシレン
J	CHR (100)	3	650	4×10 ⁹	メチルエチル ケトン
K	粒子状SB (100)	260	150	2×10 ¹⁴	乳酸メチル
L	粒子状NB (100)	21	1500	7×10 ¹⁰	水
M	粒子状AC (100)	40	440	6×10 ¹⁰	N-メチル ピロリドン
N	粒子状MB (100)	32	1100	1×10 ¹³	N-メチル ピロリドン/エチ ルアルコール
O	NBR (50) 粒子状AC (50)	29	730	3×10 ¹¹	N-メチル ピロリドン
P	PNB (100)	580	38	8×10 ¹⁵	デカリン

【0040】表1のポリマーの欄の略号の説明

BR：ブタジエンゴム 日本ゼオン社製 商品名「Nipol BR-1220L」

SBR：スチレン-ブタジエンゴム 日本ゼオン社製 商品名「Nipol 1502」NBR：アクリロニトリル-ブタジエンゴム 日本ゼオン社製 商品名「Nipol 1043」

IR：イソプレンゴム 日本ゼオン社製 商品名「Nipol IR-2200」

SEBS：スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー シェル社製 商品名「クレイトンG 1657」

HNBR：水添アクリロニトリル-ブタジエンゴム 日本ゼオン社製 商品名「Zetpol 1020」

EPDM：エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー 出光DSM社製 商品名「ケルタン 312」

ACM：アクリルゴム 日本ゼオン社製 商品名「Nipol AR32」

SBS：スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー シェル社製 商品名「カリフレックス KX155P」

CHR：エビクロルヒドリンゴム 日本ゼオン社製 商品名「Gechron 1100」

粒子状SB：スチレンブタジエン系ラテックス 日本ゼオン社製 商品名「Nipol LX430」の分散媒を水から乳酸メチルに置換したもの。平均粒径=0.15 μm。

粒子状NB：アクリロニトリル-ブタジエン系ラテックス 日本ゼオン社製 商品名「Nipol LX513」、平均粒径=0.14 μm。

粒子状AC：アクリレート系ラテックス 日本ゼオン社製 商品名「Nipol LX811」の分散媒を水からN-メチルピロリドン (NMP) に置換したもの。平均粒径=0.11 μm。

粒子状MB：メタクリル酸メチル-ブタジエン系ラテックス 武田薬品工業社製商品名「クロスレン2M-33A」の分散媒を水からNMP 80重量%とエタノール20重量%の混合液に置換したもの。平均粒径0.16 μm。

PNB：ポリノルボルネンゴム 日本ゼオン社製 商品名「NORSOREX」

【0041】<電極の製造>正極スラリーはLiCoO₂ 60重量部、導電性カーボン5重量部、バインダーとして表1の粒子状AC 2重量部、N-メチルピロリドン (以下、NMPという) 40重量部をボールミルで混合して製造した。負極スラリーは、高純度天然黒鉛6

0重量部、バインダーとして表1の粒子状SB 4重量部、乳酸メチル 45重量部をボールミルで混合して製造した。上記正極及び負極のスラリーを、先に得た被覆された集電体に、それぞれドクターブレード法によって均一に塗布した。これを120℃、15分間乾燥機で乾燥した後、さらに真空乾燥機にて5mmHg、120℃で2時間減圧乾燥し、正極及び負極の活物質層の厚みを*

(表 2)

		被覆材	被覆材厚さ μm	圧縮比 %	折り曲げ 試験	結着持続性 試験
実 施 例	1	A	2.1	0.51	0	10
	2	B	3.1	0.73	0	9
	3	C	2.5	0.55	0	9
	4	D	1.3	0.30	0	10
	5	E	1.0	0.42	0	10
	6	F	4.7	0.56	0	9
	7	G	2.7	0.42	0	10
	8	H	2.4	0.42	0	10
	9	I	1.0	0.51	0	9
	10	J	3.0	0.50	0	10
	11	K	1.4	0.62	0	10
	12	L	1.6	0.44	0	10
	13	M	1.7	0.38	0	10
	14	N	1.4	0.41	0	10
	15	O	2.3	0.66	0	10
比 較 例	1	A	2.1	0.91	13	6
	2	A	15.3	0.52	0	10
	3	A	0.05	0.60	19	5
	4	P	3.2	0.55	29	4
	5	なし	—	0.52	38	4

【0043】

【表3】

* 200 μmの電極を作成した。これをさらに2軸のロールプレスによって、120℃で表2に示す圧縮比で圧縮した。このようにして得られた電極を折り曲げ試験及び結着持続性試験を行った。結果は、正極について表2、負極について表3に示す。

【0042】

【表2】

(表 3)

		被覆材	被覆材厚さ μm	圧縮比 %	折り曲げ 試験	結着持続性 試験
実施例	16	A	2.4	0.41	0	9
	17	B	2.8	0.53	0	10
	18	C	1.3	0.33	1	10
	19	D	4.5	0.50	0	9
	20	E	3.0	0.42	0	10
	21	F	2.1	0.60	1	10
	22	G	4.1	0.62	1	9
	23	H	1.5	0.51	0	10
	24	I	2.1	0.63	1	9
	25	J	3.7	0.38	0	9
	26	K	4.2	0.55	0	10
	27	L	1.8	0.47	0	10
	28	M	2.5	0.61	0	10
	29	N	2.7	0.57	0	10
	30	O	1.9	0.44	0	10
比較例	6	B	2.8	0.85	18	6
	7	B	2.8	0.18	0	10
	8	B	12.3	0.51	0	10
	9	B	0.07	0.63	24	5
	10	P	3.8	0.61	34	4
	11	なし	—	0.57	41	3

【0044】＜電池の製造と電池性能評価＞表2（正極）及び表3（負極）に示す正極及び負極をそれぞれ直径15mmの円形に切り抜き、直径18mm、厚さ25 μm の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータを介在させて、互いに活物質が対向し、外装容器底面に正極のアルミ箔が接触するように配置し、さらに負極の銅箔上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）中に収納した。この容器中にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1：1に混

合した溶媒に、電解質としてLiPF₆を1モル／リットルの濃度に溶解した電解液を、空気が残らないように注入した。ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電池を各条件ごとに20セルずつ製造した。こうして得られた電池のサイクル特性を充放電容量保持率として評価した。結果を表4に示す。

【0045】

【表4】

(表 4)

		電池		充放電容量 保持率 %
		正極	負極	
実 施 例	3 1	実施例 1	実施例 1 6	9 5
	3 2	実施例 1	実施例 2 7	9 3
	3 3	実施例 2	実施例 2 0	9 6
	3 4	実施例 3	実施例 2 2	9 9
	3 5	実施例 4	実施例 3 0	9 1
	3 6	実施例 5	実施例 2 4	9 7
	3 7	実施例 6	実施例 2 9	9 4
	3 8	実施例 7	実施例 2 1	9 5
	3 9	実施例 8	実施例 1 7	9 2
	4 0	実施例 9	実施例 2 5	9 8
	4 1	実施例 1 0	実施例 2 6	9 7
	4 2	実施例 1 1	実施例 1 8	9 4
	4 3	実施例 1 2	実施例 2 8	9 5
	4 4	実施例 1 3	実施例 2 6	9 6
	4 5	実施例 1 4	実施例 2 3	9 3
	4 6	実施例 1 5	実施例 1 9	9 6
	4 7	実施例 1 3	実施例 2 6	9 8
比 較 例	1 2	比較例 2	比較例 7	3 6
	1 3	比較例 2	比較例 8	2 4
	1 4	比較例 2	比較例 9	5 9
	1 5	比較例 3	比較例 7	4 1
	1 6	比較例 1	比較例 1 1	7 0
	1 7	比較例 5	比較例 1 1	7 6
	1 8	比較例 4	比較例 1 0	7 2

【0046】比較例 19

表 1 の被覆用材料 H を含むトルエン溶液にアルミニウム粉末（平均粒径 $3 \mu\text{m}$ ）を被覆用材料 H と同じ重量部加えたこと以外は、実施例 8 と同様の方法によって正極を作成し、折り曲げ試験及び結着持続性試験を行った。その結果、折り曲げ試験の結果は、3 2 であった。また結着持続性試験は 5 であった。この結果は、被覆用材料を全く用いていない正極に比較すると結着持続性の向上の効果は認められるものの、剥がれが多くの電極で確認され、再現性が足りず、実用性の観点で不十分な結果であったといわざるを得ない。

【0047】比較例 20

表 1 の被覆用材料 H を含むトルエン溶液にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能なグラファイト粉末を被覆用材料 H と同じ重量部加えたこと以外は、実施例 2 3 と同様の方法によって負極を作成し、折り曲げ試験及び結着持続性試験を行った。その結果、折り曲げ試験では 4 1 であった。また結着持続性試験は 6 であった。この結果は、被覆用材料を全く用いていない負極に比較すると結着持続性の向上の効果は認められるものの、剥がれが多くの電極で確認され、再現性が足りず、実用性の観点で不十分な結果であったといわざるを得ない。